

**БЫЛИНКИН РОМАН АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ, ОБЛАДАЮЩИХ  
НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА,  
И ИХ МОДИФИКАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.06 –Высокомолекулярные соединения

**А в т о р е ф е р а т**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань 2003

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука  
Казанского государственного технологического университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Давлетбаева Ильсия Муллаяновна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Ланцов Владимир Михайлович

кандидат химических наук, доцент  
Гарипов Руслан Мирсаитович

Ведущая организация: Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН

Защита состоится «23» апреля 2003 г. в 11<sup>30</sup> часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском  
государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань,  
ул. К. Маркса, д.68. Зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮТУ.

Автореферат разослан «21» апреля 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат технических наук, доцент



Н.А. Охотина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ\*

**Актуальность работы.** Исследование нелинейно-оптических свойств различных материалов привлекает в настоящее время все большее внимание исследователей благодаря возможности их практического использования в оптических системах управления световыми потоками. Эти материалы находят применение для создания оптических умножителей частот для преобразования лазерного излучения длинноволнового диапазона в лазерное излучение коротковолнового диапазона, для создания новых источников когерентного лазерного излучения, для преобразования сигналов и изображений путем изменения параметров света. Среди подобных материалов значительное место занимают органические соединения, например красители с развитой системой **делокализованных  $\pi$ -электронов**, имеющие полярные заместители донорно-акцепторного типа. Их отличают большие **величины** нелинейных оптических восприимчивостей, быстрота электронного отклика, высокая лучевая стойкость и малый уровень потерь. Кроме **того**, неограниченные возможности органического синтеза позволяют целенаправленно синтезировать качественные оптические материалы с прогнозируемыми свойствами. Перспективными с данной точки зрения являются пленкообразующие полимеры на основе таких нелинейно-оптических хромофоров. Создание полимерных материалов с **ковалентно** присоединенными хромофорными группами представляется актуальным, так как позволяет получать оптически однородные и структурно-упорядоченные пленки с высокой концентрацией хромофоров.

Выбор полиуретанов в качестве основы для создания материалов, способных проявлять нелинейно-оптические свойства, обусловлен рядом причин. Во-первых, полиуретаны являются высокотехнологичными материалами, свойства которых можно широко варьировать, используя большой ряд различающихся по своему химическому строению исходных мономеров. Во-вторых, способность **электронодонорных** групп полиуретанов к координационному связыванию позволяет регулировать возникающие при этом межмолекулярные взаимодействия и придавать благодаря этому полученным материалам специфические свойства. В частности, **металлокомплексное** связывание **полиуретанов** позволяет значительно повышать их электропроводность, которая, в свою очередь, согласно закону Видемана-Франца, прямо пропорциональна их теплопроводности. То есть при воздействии мощного лазерного излучения на такие электропроводящие **металлкоординированные** полиуретаны поглощаемая теплота, вследствие их повышенной теплопроводности, не будет сконцентрирована в точке взаимодействия света с веществом, а будет распределяться по всему объему. В то же время модификация **металлокомплексами** позволяет влиять и на физико-механические свойства полиуретанов, еще более повышая ценность получаемого

---

\* В руководстве работой принимал участие д.х.н. Теньковцев А.В.

материала. В связи с этим оценка влияния координационного связывания **полиуретановых** полимеров представляет несомненный интерес, так как проводимый в данной работе анализ позволяет определить те необходимые количества **металлокомплексных** систем, которые необходимы для создания полиуретанов с требуемым комплексом эксплуатационных свойств.

**Цель работы.** Синтез полиуретанов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами третьего порядка, путем использования в качестве сомономеров симметричных **хромофоров**, содержащих концевые **гидроксильные** группы; повышение электропроводящих свойств синтезированных полиуретанов путем координационного связывания малыми количествами жидкокристаллических металлокомплексных систем; исследование влияния **металлокомплексной** модификации на особенности формирования **узлов** пространственной полимерной сетки полиуретанов различной природы и на их физико-механические и электрофизические свойства.

**Научная новизна.** Синтезированы стабильные полиуретаны на основе низкомолекулярных хромофоров, обладающих высокими нелинейными оптическими восприимчивостями третьего порядка. Установлено, что координационное связывание полиуретанов малыми количествами жидкокристаллических металлокомплексных систем позволяет повышать их электропроводность и обуславливает увеличение их физико-механических показателей за счет роста эффективной плотности узлов пространственной полимерной сетки.

**Практическая ценность** работы состоит в её направленности на создание полиуретанов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами и высокими физико-механическими показателями.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на VII, VIII, IX Всероссийских конференциях "Структура и динамика молекулярных систем" (Яльчик, 2000; 2001; 2002 гг); на Итоговой научной сессии Казанского государственного технологического университета (Казань, 2001 г); на VIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2002" (Москва-Черноголовка, 2002 г).

#### **Объем и структура работы.**

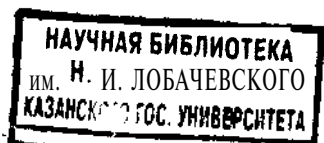
Общий объем диссертации составляет 137 страниц, включает 16 таблиц, 27 рисунков и список используемой литературы из 136 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность и определена цель работы, сформулированы основные решаемые задачи и приведены результаты, выносимые на защиту.

**В первой главе** изложен обзор литературы. На основании проведенного анализа показана научная новизна и актуальность работы.

**Во второй главе** представлены **основные** объекты исследования и экспериментальные методы, использованные в настоящей диссертации.

**В третьей главе** представлены результаты исследований и проведено их обсуждение.



Работа выполнена при поддержке гранта Минобразования РФ (шифр Т 00 - 9.2-2106).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Импульсные твердотельные лазеры, дающие излучение огромной интенсивности создают в среде сильные электрические поля  $E$ , сравнимые с внутренними полями среды. В таких сильных полях изменяются свойства атомов и молекул, а также свойства материальной среды в целом. Нелинейно-оптический отклик третьего порядка, вызывающий светоиндуцированное изменение показателя преломления, дает возможность управлять световыми потоками в среде с помощью света. Показатель преломления в свою очередь определяется кубическим членом в разложении макроскопической поляризации диэлектрика  $P$  по степеням напряженности внешнего электрического поля:

$$P = \chi E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots,$$

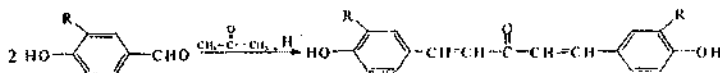
где  $\chi^{(n)}$  – соответствующие оптические восприимчивости (для  $n > 1$  нелинейные).

Если при прохождении лазерного луча через некую среду помимо основной частоты лазерного излучения появляется новая электромагнитная волна с утроенной частотой, то можно судить о том, что данная среда (материал) обладает нелинейно-оптическими свойствами третьего порядка.

Однако до сих пор нет ясных представлений о соотношении химического строения материала и эффективности нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$ .

В данной работе подход к созданию материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами основан на синтезе симметричных хромофоров диарилиденпентадиенового ряда, содержащих концевые ОН-группы.

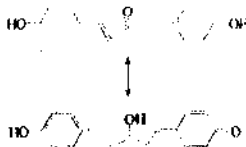
Диарилиденпентадиеноны 1,5-бис(4-гидроксифенил)-1,4-пентадиен-3-он (ГФПД) и 1,5-бис(3-метокси-4-гидроксифенил)-1,4-пентадиен-3-он (ГМФПД), были синтезированы по следующей схеме:



I. ГФПД при  $R=H$

II. ГМФПД при  $R=CH_3O$

Согласно своему химическому строению эти соединения могут быть представлены как суперпозиция резонансных бензоидной и хиноидной структур:



В данной диссертационной работе для исследования взаимосвязи между строением материала и проявляемыми им нелинейно-оптическими свойствами

третьего порядка осуществлялось усиление поляризации карбонильных групп ГФПД и ГМФПД путем их координационного связывания.

Установленная ранее способность металлокомплексных систем на основе  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  и алифатических аминов - моноэтаноламина (МЭА) и  $\text{N,N}'$ -диэтилгидроксиламина (ДЭГА) - оказывать структурирующий эффект на полиуретаны за счет координационного связывания электронодонорных групп, определила возможность их использования для осуществления поставленной цели. Усложнение этих металлокомплексных систем введением в их состав ацетонитрила (MeCN) и  $\epsilon$ -капролактама ( $\epsilon$ -КЛ) обусловлено тем, что образующиеся в результате комплексы проявили себя как высокоупорядоченные соединения, проявляющие жидкокристаллические свойства.

Для продуктов взаимодействия ГФПД и ГМФПД с металлокомплексными соединениями были измерены значения нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  и объемного удельного электрического сопротивления  $\rho_v$  (рис. 1).

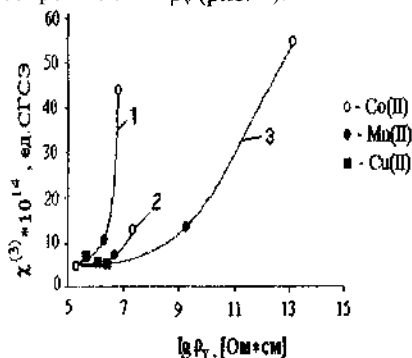


Рис. 1. Зависимость значений нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  от удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_v$  для продуктов взаимодействия ГФПД с металлокомплексными системами:  
1. система  $\text{MnCl}_2$  - МЭА\*;  
2. система  $\text{MnCl}_2$  - МЭА\* - MeCN;  
3. система  $\text{MnCl}_2$  - МЭА\* - MeCN -  $\epsilon$ -КЛ.

\*-в случае  $\text{CuCl}_2$  - МЭА заменяется на ДЭГА

Совместное изучение электрических и оптических свойств координационно-связанных ГФПД и ГМФПД позволило установить существование корреляции между их удельным объемным электрическим сопротивлением и нелинейной оптической восприимчивостью, а именно: увеличение  $\chi^{(3)}$  симбатно увеличению  $\rho_v$ . Кроме того, было обнаружено, что на изменение значений  $\chi^{(3)}$  и  $\rho_v$  значительное влияние оказывает природа координирующего центра. Так, при использовании в составе комплексообразующей системы ионов  $\text{Cu(II)}$  удельное объемное электрическое сопротивление растет на один порядок. Использование  $\text{Mn(II)}$  приводит к увеличению  $\rho_v$  на четыре порядка, а в случае  $\text{Co(II)}$  - на восемь порядков.

Полученные результаты могут быть обусловлены тем, что ион металла координационно связывается с карбонильной группой, в результате чего нарушается система сопряжения в ГФПД и ГМФПД, что приводит к увеличению  $\rho_v$ , причем наибольшей координирующей способностью и, как следствие,

наибольшим влиянием на нарушение делокализации  $\pi$ -электронной системы в соединениях (I) и (II) обладает ион  $\text{Co(II)}$ , наименьшим - ион  $\text{Cu(II)}$ .

На способность **металлокомплексных** соединений к координационному связыванию ГФПД и ГМФПД по карбонильной группе указывают и данные исследований, проведенных с использованием методов электронной и ИК-спектроскопии. В инфракрасной области наблюдается значительное уширение полосы поглощения в области  $1650 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям карбонильной группы диарилденпентадиенов, при сохранении интенсивности и ширины полосы поглощения при  $1600 \text{ см}^{-1}$  соответствующих валентным колебаниям двойных ненасыщенных связей. **Металлокомплексное** связывание диарилденпентадиенов приводит к изменению спектра и в электронной области. При этом наблюдаются значительные изменения спектра в области  $26000 - 46000 \text{ см}^{-1}$ , которая характеризует электронные **переходы** системы сопряжения  **$\pi$ -орбиталей** и карбонильной группы диарилденпентадиенов. Так, происходит уменьшение относительной интенсивности (**гипохромный эффект**) и **гипсохромный** сдвиг полосы  $26000 \text{ см}^{-1}$ , являющихся следствием уменьшения степени сопряжения  $l$  электронов в хромофоре. В то же время **полоса** поглощения в области  $40000 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $\pi - l^*$  переходам карбонильной группы, увеличивается (**гиперхромный эффект**) и смещается в область более низких частот (**батохромный сдвиг**). Появляется новая полоса в области  $45000 \text{ см}^{-1}$ .

Проведенные исследования позволили заключить, что увеличение  $\chi^{(1)}$  обусловлено, прежде всего, усилением поляризуемости молекул ГФПД и ГМФПД за счет смещения электронной плотности хромофора на карбонильную группу в результате ее координационного связывания.

С точки зрения практического использования материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, более перспективными являются полимеры. Благодаря наличию в составе ГФПД и ГМФПД **концевых гидроксильных групп** последние были использованы в качестве сомономеров для синтеза полиуретанов.

Полиуретаны получали путем взаимодействия ГФПД (ГМФПД) с форполимером (ФП), синтезированным на основе **полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ)** и **2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ)**, взятыми в мольном соотношении 1:2. **Металлокомплексный** модификатор вводили в расчете на  $\text{CoCl}_2$ , концентрация которого не превышала 0,1 %, что соответствует 1 % **металлокомплекса**, содержащемуся в полимере.

Полученные в результате полиуретаны, равно как их координационно-связанные производные, были исследованы на предмет проявления ими нелинейно-оптических свойств третьего порядка. Как видно из рис. 2, значения нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$ , измеренные для полиуретанов растут с увеличением в их составе доли ГФПД и ГМФПД. В то же время полиуретаны, получаемые с использованием традиционных сомономеров

не проявляют нелинейно-оптических свойств. Последнее обстоятельство подтверждает определяющий вклад **ГФПД** и **ГМФПД** в возникновение эффекта генерации третьей гармоники в полиуретанах, получаемых на их основе. Следует кроме того отметить, что значения нелинейной оптической восприимчивости для полиуретанов, получаемых на основе **ГФПД** и **ГМФПД** превышают практически на порядок значения  $\chi^{(3)}$ , полученные для исходных **диарилidenпентадиенов**.

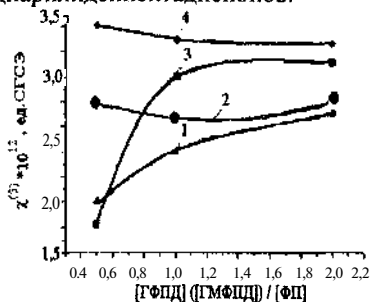


Рис. 2. Зависимость значений  $\chi^{(3)}$  от мольного соотношения исходных компонентов в полиуретанах на основе **ГФПД**(**ГМФПД**) и **ФП**:  
 1. система **ГФПД** - **ФП**;  
 2. система **ГФПД** - **ФП** - **СоСь** - **МЭА** - **е-КЛ** (0,1 % **СоСь**);  
 3. система **ГМФПД** - **ФП**;  
 4. система **ГМФПД** - **ФП** - **СоCl<sub>2</sub>** - **МЭА** - **Е-КЛ** (0,1 % **СоCl<sub>2</sub>**)

Согласно рис. 2 нелинейная оптическая восприимчивость третьего порядка  $\chi^{(3)}$  в очень незначительной степени изменяется для полиуретанов после их координационного связывания металлокомплексной системой на основе **СоСь**, **МЭА** и **е-КЛ**, так как особенности синтеза металлкоординированных полиуретанов с использованием данного **металлокомплекса** не позволили повысить концентрацию **СоСь** выше, чем 0,1 %. В то же время, согласно полученных данных, удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho_v$  для этих металлкоординированных полиуретанов падает на два порядка и их электропроводность характерна уже для органических полупроводников.

Согласно закону **Видемана-Франца** электропроводность органических полупроводников прямо пропорциональна их теплопроводности. Более высокая электропроводность, а следовательно, и теплопроводность синтезированных металлкоординированных полиуретанов показывает их явное преимущество по сравнению с нелегированными образцами. Понятно, что для металлкоординированных образцов лазерное излучение, проходя через пленки, будет вызывать нагрев образца не только в месте контакта, но и по всему объему вследствие их повышенной теплопроводности, что предупреждает возникновение локальных перегревов **полиуретановых** пленок. Другим преимуществом металлкоординированных полиуретанов является то, что в результате **металлокомплексного** связывания растет плотность узлов их эффективной пространственной полимерной сетки, что является следствием усиления межмолекулярных взаимодействий, которое обуславливает рост физико-механических свойств.



Самостоятельный научный интерес представляет исследование самой модифицирующей **металлокомплексной** системы. Установлено, что при взаимодействии  $MtCl_2$ , МЭА и  $\epsilon$ -КЛ наблюдается формирование **стопчатых** структур, подобных **металлкоординированным фталоцианинам**. При этом ионы металла, связанные линейно посредством **хлоридных** мостиков, формируют каркас, где в аксиальном положении к **3d-иону** металла присоединяются молекулы  $\epsilon$ -КЛ и биполярные производные МЭА. Формирующаяся стопка является высокоупорядоченным соединением и проявляет жидкокристаллические свойства смектического типа. На данный момент получены и исследованы особенности формирования подобных координационных соединений с использованием хлоридов  $Co(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Fe(III)$ . Изучены электрофизические свойства этих соединений. Было установлено, что при использовании ионов металлов с достаточно устойчивой в данных реакционных условиях степенью окисления ( $Co(II)$ ,  $Mn(II)$ ) наблюдается значительный скачок электрических свойств в областях фазовых переходов ( $K \rightarrow S$ ,  $S \rightarrow I$ ). При этом, для жидких кристаллов на основе  $CoCl_2$  и  $MnCl_2$ , удельная объемная электропроводность лежит в пределах  $10^{-6} (Om \cdot cm)^{-1}$ . Для соединений, получаемых на основе **3d-металлов** переменной степени окисления ( $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$ ) удельная электропроводность уже лежит в диапазоне, характерном для электропроводящих материалов и составляет  $7 \cdot 10^{-1} (Om \cdot cm)^{-1}$ .

Пленки, отлитые из растворов этих жидкокристаллических координационных соединений в этиловом спирте также проявляют нелинейно-оптические свойства третьего порядка. Значения  $\chi^{(3)}$  для них составляют  $0,77 \cdot 10^{-13}$  ед. СГСЭ. Измерения электрофизических и нелинейно-оптических свойств, проведенные для стопчатых структур на основе **3d-ионов** и  $\epsilon$ -КЛ коррелируют с аналогичными исследованиями, проведенными для известных стопчатых координационных соединений, получаемых на основе **фталоцианинов**. В этом случае, согласно имеющимся в литературе сведениям, ионы металлов также выстроены линейно и связаны между собой посредством мостиков, которыми **могут** быть **галогенид-ионы** или симметричные ароматические **диизоцианаты**. Эти соединения также проявляют жидкокристаллические свойства и высокую электропроводность. Для них характерно также скачкообразное изменение электропроводности в областях фазовых переходов. Вместе с тем, с точки зрения проводимых в данной работе исследований наиболее значимым является тот факт, что **фталоцианиновые стопчатые** комплексы, где в качестве координирующего центра использованы ионы рутения проявляют одно из наиболее высоких, известных к настоящему времени, значений нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$ , равное  $3,7 \cdot 10^{-12}$  ед. СГСЭ.

Как видно, **металлокомплексные** системы на основе хлоридов **3d-металлов**, МЭА и  $\epsilon$ -КЛ представляют собой уникальные модифицирующие агенты, которые влияют на структуру материала за счет координационного связывания с

его электронодонорными группами и позволяют получать полимеры с широким комплексом эксплуатационных свойств. В связи этим представляло интерес оценить влияние металлокомплексного связывания на структурные особенности полиуретанов различной природы и определить те оптимальные количества **металлокомплекса**, необходимые для увеличения их физико-механических и электрофизических показателей.

Для исследования влияния металлокомплексного связывания на особенности структурирования полиуретанов проводили измерения плотности узлов эффективной и химической пространственной полимерной сетки. Плотность узлов эффективной пространственной сетки проводили с использованием метода **Клаффа-Глэддинга** путем одноосного сжатия образцов. Плотность узлов химической пространственной сетки измеряли с использованием метода **Кадима-Смита** путем одноосного сжатия образцов, набухших в органических растворителях, в качестве которых были использованы толуол и **диметилформамид (ДМФА)**. При измерении химической пространственной сетки предполагалось, что в ДМФА рвутся и водородные и координационные связи, а в толуоле должны рваться только водородные связи, обусловленные взаимодействием полярных групп с атомом водорода.

Испытания, проведенные для сетчатых полиуретанов, получаемых на основе ТДИ, простых и сложных олигоэфирдиолов и **метилен-бис(о-хлоранилин)а (МОКА)**, позволили обнаружить нетипичные закономерности в изменениях их свойств. Концентрацию металлокомплекса, вводимого в полиуретаны, варьировали от 0,002 до 1,75 % (в пересчете на  $\text{FeCl}_3$  - от 0,0003 до 0,25 %). В результате установлено значительное влияние на свойства полиуретанов малых количеств металлокомплексного модификатора. При этом растет эффективная полимерная сетка, но не изменяется химическая. То есть, наблюдается рост вклада в общую **плотность** узлов сетки межмолекулярных взаимодействий. Полученную закономерность можно объяснить следующим образом. **Металлокомплексная** система, получаемая на **основе** хлоридов переходных металлов ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ), МЭА и **ε-КЛ** обладает высокой способностью к самоорганизации и представляет собой цепочку связанных между собой ионов металла, удерживающую в строгом порядке соседние колонки, обуславливая появление высокоорганизованного жидкокристаллического состояния. Полученные нами данные экспериментальных исследований позволяют предположить, что высокоорганизуяющая способность этих **металлокомплексов** проявляет себя и в полимерной матрице, формирующейся на основе способных к самоорганизации субстратов. Мы предполагаем, что **металлокомплекс** оказывает некое ориентирующее влияние, которое распространяется на жесткие блоки на достаточно большом отдалении относительно друг друга. Начало такому влиянию может положить формирование координационных связей по периферии жестких блоков. Ухудшение физико-механических свойств полиуретанов и уменьшение межмолекулярного взаимодействия выше концентрации  $\text{FeCl}_3$ , составляющей 0,1 %, свидетельствует, прежде всего, об

активности данного **металлокомплекса** как модифицирующего агента. Наблюдаемые эффекты можно объяснить тем, что относительно высокое содержание металлокомплекса приводит к уменьшению размеров доменов относительно даже контрольного образца, так как центров упорядочения становится слишком много.

Исследование эффективной плотности узлов пространственной сетки сегментированных полиуретанов, полученных на основе 1 моль полиэтиленгликольадипината (ПЭА), 3 моль 1,5-нафтиленидиизоцианата (НДИ) и 2 моль этиленгликоля (ЭГ) показали, что эффективная плотность узлов пространственной сетки здесь заметно растет уже при малых количествах металлокомплекса (табл. 1).

Таблица 1. Плотность узлов эффективной и химических пространственной сетки для полиуретанов, полученных на основе 1 ПЭА – 3 НДИ – 2 ЭГ, модифицированных металлокомплексной системой FeCl<sub>3</sub> - МЭА - ε-КЛ.

Содержание FeCl <sub>3</sub> (%), введенного в составе <b>металлокомплексной системы</b> FeCl <sub>3</sub> - МЭА - ε-КЛ	$\left(\frac{v_e}{V}\right)_{эфф} * 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$\left(\frac{v_e}{V}\right)_{эфф} * 10^4$ , ДМФА, моль/см <sup>3</sup>	$\left(\frac{v}{V}\right)_{эфф} * 10^4$ , толуол, моль/см <sup>3</sup>
-	18,4	0,277	15,1
0,0006	21,3	0,200	16,1
0,0015	21,3	0,175	17,8
0,003	23,0	0,150	20,4

Однако при модификации сегментированных полиуретанов наблюдается рост плотности узлов пространственной сетки, измеренной для набухших в толуоле образцов. Как известно, в сегментированных полиуретанах пространственная сетка формируется за счет объединения жестких блоков в домены с последующим их микрофазовым разделением. Домены формируются за счет межмолекулярных водородных связей. Как видно из табл. 1, плотность узлов эффективной пространственной полимерной сетки здесь мало отличается от плотности узлов химической сетки, измеренной для образцов, набухших в толуоле. Очевидно, такая стабильность водородных связей, их устойчивость в среде толуола обусловлена плотной упаковкой жестких сегментов в доменах, а полученные нами результаты еще раз подтверждают известные из литературы представления о механизме структурирования сегментированных полиуретанов. В связи с этим наблюдаемое увеличение плотности узлов пространственной сетки (измеренной в толуоле) для модифицированных образцов сегментированных полиуретанов свидетельствует о значительном усилении водородных связей, объединяющих жесткие сегменты в домены. Принимая во внимание то обстоятельство, что количество введенного в полиуретаны

жидкокристаллического комплекса очень низкое, наблюдаемое увеличение сетки нельзя объяснить формированием только координационных связей. Подобные результаты могут быть следствием значительного усиления компактности жестких блоков, большей их самоорганизацией, влекущей за собой образование дополнительных межмолекулярных связей. Как видно из таблицы 1, для сегментированных полиуретанов значения плотности узлов пространственной химической сетки, измеренной для набухших в ДМФА образцов, ниже полученных в толуоле в 50 раз для контрольного образца и, соответственно, в 80, 100 и 130 раз для модифицированных образцов. Последнее является следствием увеличения доли координационных связей в общей плотности узлов пространственной сетки, но не доминирующей ее роли.

Таким образом, можно сделать следующий вывод: модификация полиуретанов малыми количествами жидкокристаллических металлокомплексных систем на основе  $\text{FeCl}_3$  - МЭА -  $\epsilon$ -КЛ приводит в итоге к усилению структурной организации полиуретанов за счет упорядочения доменов, образующихся в результате сегрегации жестких блоков. Следует подчеркнуть, что в случае сегментированных полиуретанов рост физико-механических свойств в результате их металлокомплексной модификации более значителен в сравнении с изменениями физико-механических свойств сетчатых полиуретанов (рис. 3, 4).

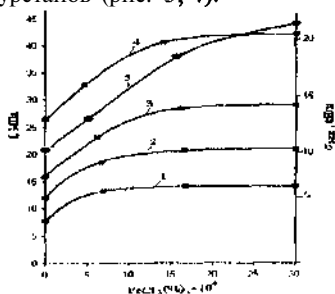


Рис. 3. Зависимость напряжения при 100% (1), 200% (2), 300% (3) удлинении, предельного напряжения при разрыве (4) и напряжения при раздире (5) от концентрации  $\text{FeCl}_3$ , введенного в составе металлокомплексной системы  $\text{FeCl}_3$  - МЭА -  $\epsilon$ -КЛ для полиуретанов на основе 1 моль ПЭА, 3 моль НДИ и 2 моль ЭГ

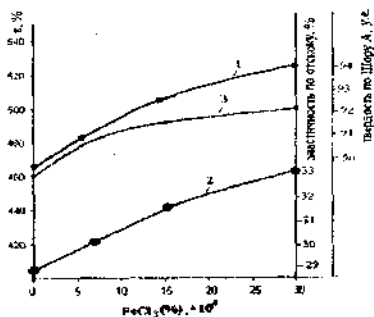


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве (1), эластичности по отскоку (2), твердости по Шору А (3) от концентрации  $\text{FeCl}_3$ , введенного в составе металлокомплексной системы  $\text{FeCl}_3$  - МЭА -  $\epsilon$ -КЛ для полиуретанов на основе 1 моль ПЭА, 3 моль НДИ и 2 моль ЭГ

Так, сопротивление раздиру (разрастанию надреза) растет в 1,8 раза и достигает **величин**, превышающих наиболее высокие значения для лучших марок полиуретанов, а **прочность** при разрыве увеличивается в 1,6 раза. Значительно растут модули при 100-, 200-, 300%-ном удлинении. Растут значения эластичности. Таким образом, изменения в свойствах сегментированных полиуретанов представляются наиболее веским доказательством значительного влияния малых количеств **металлокомплекса** на сегрегацию доменов жестких блоков за счет усиления межмолекулярных взаимодействий.

Известной закономерностью в изменениях свойств эластичных **материалов** является то, что увеличение плотности узлов эффективной пространственной сетки ведет к увеличению твердости образцов и соответственно уменьшению их эластических свойств (эластичность по отскоку, предельное удлинение при разрыве). Наблюдается также следующая закономерность: **прочность** полиуретанов растет с увеличением числа узлов пространственной сетки. В результате складывается такая ситуация, что с увеличением таких важных эксплуатационных показателей как твердость и прочность снижаются основополагающие для полиуретанов эластические свойства. **Металлокомплексная** модификация полиуретанов предложенным в данной работе способом приводит к увеличению эффективной плотности узлов пространственной сетки и, соответственно, росту твердости и прочности за счет значительного увеличения вклада лабильных межмолекулярных взаимодействий. Эти связи создают дополнительные узлы физической пространственной сетки, которые имеют способность к восстановлению в процессе растяжения образца. В результате такие связи можно рассматривать как "флуктуирующую сетку". Данные обстоятельства являются, по нашему мнению, причиной роста эластических свойств при соответствующем увеличении прочности и твердости образцов, модифицированных **металлокомплексами**, полиуретанов.

Как и в случае полиуретанов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, **металлокомплексная** модификация отражается не только в изменении физико-механических свойств, но и влияет на электропроводность образцов. Оценка влияния малых концентраций координирующих центров, введенных в составе жидкокристаллической системы на основе  $\text{FeCl}_3$ , МЭА и  $\epsilon$ -КЛ, на электрофизические свойства **металлкоординированных** полиуретанов была проведена путем изучения температурных и частотных зависимостей их удельного объемного электросопротивления. Как видно из таблицы 2, удельное объемное электрическое сопротивление всех изученных образцов полиуретанов за исключением образца с концентрацией  $\text{FeCl}_3$ , равной 0,2 %, характерно скорее для диэлектриков. Образец полиуретана с концентрацией хлорида железа равной 0,2 % имеет величину удельного сопротивления, характерную для органических полупроводников. Тем не менее, введение металлокомплекса в состав полиуретана, содержащего 0,0006%  $\text{FeCl}_3$ , уже уменьшает значение удельного

сопротивления, а при содержании  $\text{FeCl}_3$  в полиуретанах, большем 0,01%, удельное сопротивление уменьшается на порядок по сравнению с контрольным образцом. Для всех исследованных образцов удельное сопротивление уменьшается с ростом частоты внешнего поля (электропроводность растет с ростом частоты). Такое поведение типично для **металлкоординированных** полиуретанов, других органических полупроводников и вообще для любых систем с сильно локализованными носителями заряда. Величина  $\alpha$  в табл. 2 определяется конкретным механизмом переноса носителей заряда между центрами локализации. Для образцов полиуретанов этот показатель близок к 1, что характерно для туннельного механизма переноса носителей.

Таблица 2. Электрофизические свойства полиуретанов, полученных на основе 1,0 ФП - 0,8 МОКА – 0,1 ПЭГ-35, модифицированных **металлокомплексной** системой  $\text{FeCl}_3$  - МЭА -  $\epsilon$ -КЛ ( $T=295\text{ K}$ ).

$\text{FeCl}_3, \%$	$\rho_v, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$E_a, \text{ эВ}$	$\alpha$
-	$1,7 \cdot 10^8$	-	-0,8
0,0003	$1,6 \cdot 10^8$	0,73	-0,92
0,0006	$1,4 \cdot 10^8$	0,57	-0,94
0,015	$1,6 \cdot 10^{10}$	0,48	-0,95
0,03	$1,6 \cdot 10^{10}$	0,32	-0,96
0,2	$3,0 \cdot 10^8$	0,24	-0,98

Стоит отметить, что контрольный образец, не содержащий **металлокомплекс**, несколько отличается от металлкоординированных полиуретанов не только видом температурной зависимости электропроводности, но имеет меньшее значение  $\alpha$  (табл. 2). Меньшие значения величины  $\alpha$  ( $\sim 0,5$ ) характерны для термически-активированных перескоков носителя между центрами локализации. Возможно, что в нелегированном полиуретане, наряду с процессами **туннелирования**, перенос носителей заряда идет и за счет этого механизма. А введение даже небольшого количества **металлокомплекса** в полиуретан, практически не сказываясь на самой величине электропроводности, приводит к изменениям в способе переноса носителей за счет увеличения вклада от туннелирования.

### **Основные результаты и выводы**

1. На основе хлоридов переходных металлов ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) и некоторых алифатических аминов получены **металлокомплексные** соединения, явившиеся основой для синтеза полимерных материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами и высокой электропроводностью.
2. Осуществлен синтез 1,5-бис(4-гидроксифенил)-1,4-пентадиен-3-она (ГФПД) и 1,5-бис(3-метокси-4-гидроксифенил)-1,4-пентадиен-3-она (ГМФПД) на основе 4-гидроксibenзальдегида и 3-метокси-4-гидроксibenзальдегида и ацетона.

Исследованы закономерности изменения нелинейно-оптических свойств ГФПД и ГМФПД и продуктов их взаимодействия с **металлокомплексными** системами.

3. Установлено, что значения нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$ , измеренные для этих соединений экспоненциально зависят от удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_v$  образцов и связаны с природой металла в модифицирующей **металлокомплексной** системе.

4. Установлено, что полиуретаны, синтезированные на основе ГФПД и ГМФПД способны проявлять нелинейно-оптические свойства. Показано, что модификация полиуретанов малыми количествами **металлокомплексных систем** практически не влияет на величину нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка, но позволяет повышать их электропроводность и тем самым увеличивать их теплопроводность.

5. Показано, что **металлокомплексные** системы, получаемые на основе хлоридов переходных металлов ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ), МЭА и  $\epsilon$ -КЛ обладают высокой способностью к самоорганизации, обуславливающей появление у них жидкокристаллических свойств. Обнаружена способность этих соединений проявлять нелинейно-оптические свойства третьего порядка.

6. Установлено, что модификация малыми количествами жидкокристаллических металлокомплексных систем приводит к структурированию полиуретанов за счет возникновения дополнительных межмолекулярных связей и позволяет влиять на их физико-механические и электрофизические свойства.

**По материалам диссертации опубликованы следующие работы:**

1. Давлетбаева И.М., Теньковцев А.В., Былинкин Р.А., Парфенов В.В. Исследование нелинейно-оптических и электрофизических свойств металлокомплексных олигомеров. // Тезисы докладов VII Всерос. конф. Структура и динамика молекулярных систем. - Йошкар-Ола - Уфа - Казань - Москва. - 2000. - С. 79.

2. Давлетбаева И.М., Теньковцев А.В., Былинкин Р.А. Металлокомплексные олигомеры, проявляющие нелинейные оптические свойства. // Тезисы докладов VII Межд. конф по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-VII". - Пермь. - 2000. - С. 255.

3. Давлетбаева И.М., Теньковцев А.В., Былинкин Р.А., Парфенов В.В. Исследование нелинейно-оптических и электрофизических свойств металлокомплексных олигомеров.// VII Всерос. конф. - Структура и динамика молекулярных систем. - Сборник статей. - Йошкар-Ола - Уфа - Казань - Москва. - 2000. - С. 294-297.

4. Давлетбаева И.М., Хайрутдинов А.Р., Былинкин Р.А., Парфенов В.В. Электрофизические свойства координационных соединений на основе хлоридов кобальта (II), марганца (II) и  $\epsilon$ -капролактама.// Ж. Прикл. химии. - 2001. Т.73, - вып.5.-С. 905-908.

5. Давлетбаева И.М., Былинкин Р.А., Исмагилова А.И., Теньковцев А.В., Лукошкин В.А. Установление корреляции между нелинейно-оптическими и

электрофизическими свойствами металлокоординированных полиуретанов. // Тезисы докладов VIII Всерос. конф. - Структура и динамика молекулярных систем. - Йошкар-Ола -Уфа – Казань - Москва. - 2001. - С. 73-74.

6. Davletbaeva I.M., Bylinkin R.A., Ismagilova A.I., Ten'kovtsev A.V., Lukoshkin V.A. Correlation of non-linear optical and electrical-physical characteristics of metal coordinated polyurethanes. // Intern. Conf. on Advances in Electronics Packaging. - Singapore. - 2001. - P. 341.

7. Davletbaeva I.M., Bylinkin R.A., Ten'kovtsev A.V., Ismagilova A.I. The structure formation of metal coordinated polyurethanes exhibiting non-linear optical properties.// Europ. Conf. on Macromol. Physics. - Budapest. - 2001. - P. 67.

8. Давлетбаева И.М., Былинкин Р.А., Наумов А.В. Особенности структурообразования металлокоординированных полиуретанов. // Тезисы докладов научн.-практ. конф. - Резиновая промышленность: сырье, материалы, технология. - М:2001 - С. 344-345.

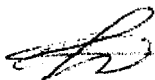
9. Давлетбаева И.М., Теньковцев А.В., Былинкин Р.А., Парфенов В.В. Исследование зависимости нелинейно-оптических свойств металлокомплексных олигомеров от их электропроводности.// Научная сессия КГТУ. - Казань. - 2001. - С.51.

10. Давлетбаева И.М., Теньковцев А.В., Былинкин Р.А., Лукошкин В.А., Парфенов В.В. Влияние металлокомплексного связывания на нелинейно-оптические свойства соединений с высокой молекулярной симметрией. // Ж. Прикл. химии. - 2002. - Т.75, - вып.9.-С. 1572-1573.

11. Былинкин Р.А., Давлетбаева И.М., Сергунина О.С. Структурирование полиуретанов жидкокристаллическими соединениями. // Тезисы докладов IX Всерос. конф. - Структура и динамика молекулярных систем. - Йошкар-Ола - Уфа - Казань - Москва. - 2002. - С. 51.

12. Давлетбаева И.М., Давлетбаев Р.С., Былинкин Р.А. Металлокомплексная модификация гетероцепных полимеров и их специфические свойства // Тезисы докладов VIII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, "Олигомеры-VIII", - Москва-Черноголовка. - 2002.- С. 182.

Соискатель



Р.А. Былинкин

Заказ № 81

Тираж 80 экз.